

福井大学  
工学部 研究報告  
第24巻 第1号  
昭和51年3月

## CdBr<sub>2</sub> 及び CdCl<sub>2</sub> における Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> 光変換 及び銅コロイドの光生成

桑 原 英 雄<sup>\*</sup>・中 川 英 之<sup>\*</sup>・松 本 弘 明<sup>\*</sup>

### Optical Conversion of Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> and Optical Creation of Cu-Colloid in CdBr<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub>

Hideo KUWABARA, Hideyuki NAKAGAWA, Hiroaki MATSUMOTO

(Received Oct. 15, 1975)

The absorption and emission spectra of CdBr<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub> single crystals doped with Cu<sup>+</sup> or Cu<sup>2+</sup> were measured at various temperature in order to reveal optical conversion processes of Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup>. Below liquid nitrogen temperature, two characteristic emission bands due to Cu<sup>+</sup> were observed by irradiating the crystals with light in the absorption bands due to Cu<sup>+</sup> and no indication of valence conversion was detected. Above liquid nitrogen temperature, irradiation with light in Cu<sup>+</sup> absorption bands gives rise to absorption bands due to Cu<sup>2+</sup>. Efficiency of this conversion from Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>2+</sup> increases rapidly with increase of the irradiating temperature. It was confirmed from this temperature dependence of the conversion efficiency that these optical conversion were brought about as the results of thermal activation of electrons from the excited states of Cu<sup>+</sup> to the conduction band of the host crystals. Creation of metallic Cu-colloid as the by-product of the conversion of Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> was also confirmed from the temperature dependence of absorption spectra and comparison of the spectra obtained experimentally to the optical extinction spectra calculated by using the Mie's theory.

#### 1. 序 論

(nd)<sup>9</sup> 電子配置を持つ Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup> 等のイオンの結晶場内で示す振舞いはヤーン・テラー効果との関連のもとに多くの研究がなされている<sup>1)~3)</sup>。自由イオン状態においてこれらのイオンの基底状態は <sup>2</sup>D であ

り、5重の軌道縮重を持っている。このようなイオンを八面体配位の立方対称場 O<sub>h</sub> 中に入れると2重に縮退した低エネルギーの E<sub>g</sub> 状態と3重に縮退した高エネルギーの T<sub>2g</sub> 状態とに分裂する。さらにこの O<sub>h</sub> 対称場に軸対称場が加わり D<sub>3d</sub> まで対称性がおちると T<sub>2g</sub> 状態は非縮退の A<sub>1g</sub> 状態と2重縮退の E<sub>g</sub> 状態

<sup>\*</sup>電子工学科

とに分かれる。さらにヤーン・テラー歪を受けて  $C_{2h}$  対称場になるとこれらの縮退はすべて解ける。

$CdCl_2$  及び  $CdBr_2$  は典型的な層状イオン結晶であり、図1に示すような塩化カドミウム型構造をなして

## CRYSTAL STRUCTURE

### $CdCl_2$ TYPE

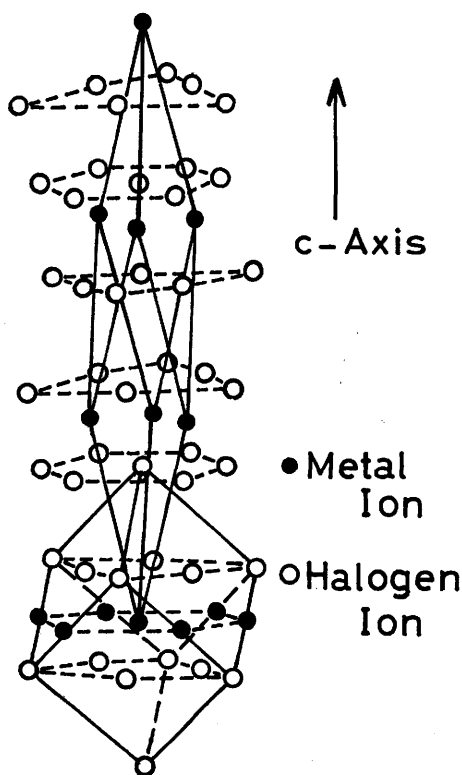


図1  $CdCl_2$  型結晶構造、黒丸は金属イオン、白丸はハロゲンイオンを示す

いる<sup>9)</sup>。この型の結晶は  $c$  軸を三回対称軸とし空間群  $D_{3d}^5$  に属する。 $Cd^{2+}$  イオン位置では  $D_{3d}$  対称性をもっており、この  $Cd^{2+}$  イオンを上記の  $(nd)^9$  型イオンで置換するとヤーン・テラー歪を伴って不純物中心位置での点対称性は  $C_{2h}$  になるものと考えられる。従って塩化カドミウム型結晶は  $(nd)^9$  型イオンの電子状態と結晶場との相互作用を調べるため格好の母体結晶であることがわかる。これらの系での電子状態の研究は Kan'no 等により行なわれて来っており<sup>6)-8)</sup>、偏光照射効果、ESR スペクトルの測定等よりヤーン・テラー歪の存在およびそれに関係した光学的異方性が報告されている。

ところで  $CdCl_2$  または  $CdBr_2$  に添加された銅中心は光または  $\gamma$  線、X 線等の放射線で照射することによりその原子価を一価から二価へ、また、逆に二価から一価へ変換することが知られているが<sup>7)</sup>、その変換過程の詳細は未だ解明されていない。また、室温で一価の銅を含む結晶を照射する時、 $Cu^{2+}$  による吸収帯の他に新たに 2eV 近辺に現われる吸収成分が何に起因するものかも未解決のまま残されている。これらの光変換の機構を明らかにすることは、結晶内でのエネルギー散逸および蓄積の過程を知る上で基礎的な重要性を持つとともに、局在中心での光変換を高分解能で波長選択性の強い感光材料等として応用する道を開くという意味でも有益である。

この論文では  $CdCl_2$  および  $CdBr_2$  中の銅イオン中心について、紫外光照射効果、吸収スペクトル、発光スペクトルの温度依存性、母体結晶の屈折率を測定した結果を報告し、①  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$  の変換が  $Cu^+$  中心の励起状態の熱活性化により起っていること② 2eV 近辺に現われる吸収成分が金属銅コロイドの生成によるものであること③ 光変換の温度依存性には未知の電子捕獲中心が重要な役割を果していることを示す。

## 2. 実験方法

### 2.1) 試料

実験に用いた  $CdBr_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2 : Cu^+$ ,  $CdCl_2 : Cu^+$ ,  $CdCl_2 : Cu^{2+}$  単結晶は市販の特級試薬を用い、Stockbarger=Bridgmann 法により作製した。市販の特級試薬は多量の結晶水を含むため結晶作製前に約  $10^{-4}$  Torr の真空中で  $150 \sim 200^\circ C$  の温度に約 2 日間保つことにより脱水を行なった。なお、 $CdBr_2 : Cu^{2+}$  は  $CuBr_2$  が熱的に不安定で容易に  $CuBr$  に変化するためこの方法では得ることができず、ここでは  $CdBr_2 : Cu^+$  結晶を  $Br_2$  ガス中で約 4 日間  $400^\circ C$  の炉の中で焼くことにより得られた。

単結晶中の不純物イオン濃度は一般には均一でなく結晶中の位置によって異なるため、測定に用いられたそれぞれの試料について濃度検定を行なう必要があるが、ここではこの検定は行なっておらず以下に示される濃度は全て添加濃度の値である。

光照射には  $CdBr_2 : CuBr$  に対しては 2KW-Xe ランプを用い  $CdCl_2 : CuCl$  に対しては 2KW-Xe ランプと、紫外光領域に強度ピークのある 200W- $D_2$  ランプを併用した。

試料は全て  $c$  軸に垂直な劈開面で切り出された。厚さは吸収測定においては 0.3~1.0mm 程度のものを

発光測定においては 0.5~2.0mm 程度のものを用いた。干渉法により屈折率を求める際には干渉縞を可視領域で見えるために 10~50 $\mu$ m にまで薄くする必要があった。

## 2.2) 吸収の測定

吸収の測定には HITACHI-EPS-3T 分光光度計を用いた。入射光は結晶の *c* 軸に平行に入射させた。測定の際試料は  $10^{-6}$  Torr の真空中におかれ銅製のサンプルホルダーからの熱伝導により冷却し、温度調整は電気ヒータを併用することにより行なわれた。

なお、クライオスタットの窓に用いられた石英板の吸収に対する補正はこの実験の波長領域では必要でなく、おもに結晶表面および内部での反射、散乱に対する補正が必要であった。光照射前の試料に対しては長波長側の吸収のない領域でのスペクトルの形状を直線で近似し、それを短波長側へ伸ばしたものを吸収の零レベルとした。光照射後の試料に対しては照射前のスペクトルの吸収のない領域をもって零レベルとした。

## 2.3) 発光の測定

発光測定装置の配置図を図2に示す。光源としては紫外光励起に適当な波長分布を持つ 200W-D<sub>2</sub> ラン

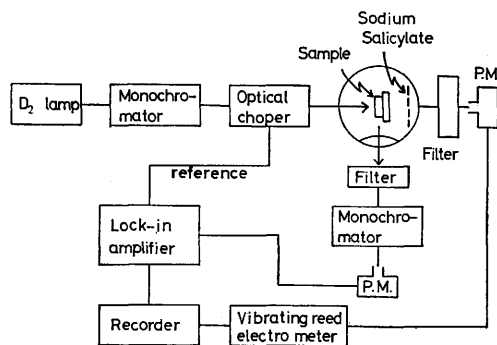


図2 発光測定装置配置図

プを用いた。励起光は NICON-G250 グレーティングモノクロメータ（ブレイズ波長 3000Å）を用いて単色化した後約 33Hz の chopper を通して結晶に入射させた。

発光は入射光と垂直な方向から観測した。図に示されているように石英レンズで発光解析用分光器 NICON-G250 グレーティングモノクロメータ（ブレイズ波長 5000Å）の入射スリット上に集光し、分光された光を光電子増倍管（HTV-R636）で測定した。発光解析用分光器の前には励起光の迷光を遮断するため

バイレックスガラスを取り付けた。なお、励起用および発光解析用分光器のバンド巾はそれぞれ120Å, 60Åに固定した。

次に励起スペクトルの測定は発光スペクトルと同様の装置配置で行なったが、この時の励起光および発光の単色バンド巾はそれぞれ30Å, 120Åである。また、光源強度はサンプルホルダー下部の小穴を通過した励起光を、別の光電子増倍管（HTV-R106）を用いて測定した。この時光電子増倍管の分光感度補正を行なうため、3000Å以下の波長の励起光に対しては発光効率が一定であることが知られているサリチル酸ソーダを蒸着したバイレックスガラスを光電子増倍管の直前に入れた。

## 2.4) 屈折率の測定

屈折率の測定には干渉法を用いた。装置は吸収測定の場合と同じで HITACHI-EPS-3T型自記分光光度計を用いた。ただ干渉縞の明暗の対比を増すために、透過率 90~100% の範囲を拡大して測定した。

なお、この屈折率を理論式に回帰させるため最小二乗法を用いたが、その計算および後で述べる Mie の理論式を用いた減光係数の算出には FACOM 270-20/30 を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1) 吸収スペクトル

CdBr<sub>2</sub> に CuBr を添加すると、母体の基礎吸収端の低エネルギー側 4.13eV にピークを持ち半値巾 0.24 eV の鋭い吸収帯が観測される。図3にこの吸収帯の温度依存性を示す。温度上昇に伴いわずかに低エネルギー側へ移動するとともにピーク位置での吸収強度は

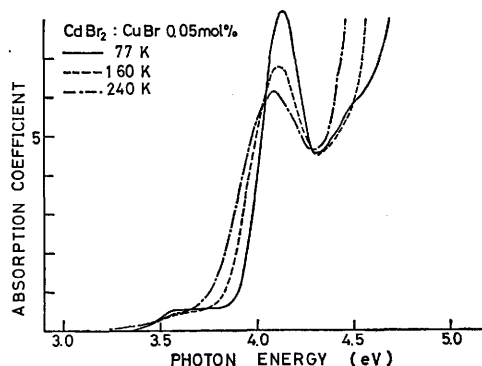


図3 CdBr<sub>2</sub> : CuBr の吸収スペクトルの温度依存性

減少し半値巾が広がるが、吸収帯の面積は殆んど変化しない。この温度依存性は許容電子遷移に対応するものであるが、 $\text{Cu}^+$  イオン内遷移として考えることは困難である。この吸収帯の強度は  $\text{CuBr}$  の添加濃度を増すと単調に増大し、これが添加された  $\text{Cu}^+$  イオンによるものであることを示している。3.6eV および 4.5eV 近辺に現われる吸収構造も  $\text{Cu}^+$  イオンによるものであると考えられるが、これらの吸収構造に関して、この論文では取扱わないことにする。

同様の吸収帯は  $\text{CdCl}_2$  に  $\text{CuCl}$  を添加したときにも観測され、図 4 にその温度依存性を示す。吸収帯の

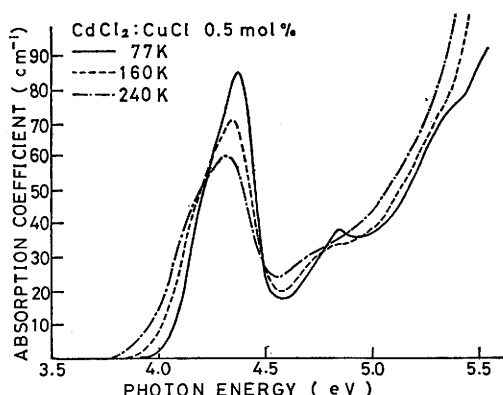


図 4  $\text{CdCl}_2 : \text{CuCl}$  の吸収スペクトルの温度依存性

ピーク位置および半値巾は液体窒素温度でそれぞれ 4.37eV, 0.29eV である。この場合も 4.1eV 及び 4.9eV 近辺に吸収構造が見られ  $\text{Cu}^+$  イオンによる吸収帯が単一ではないことを示している。

次に  $\text{Cu}^{2+}$  によるスペクトルを調べる目的で  $\text{Cd}$

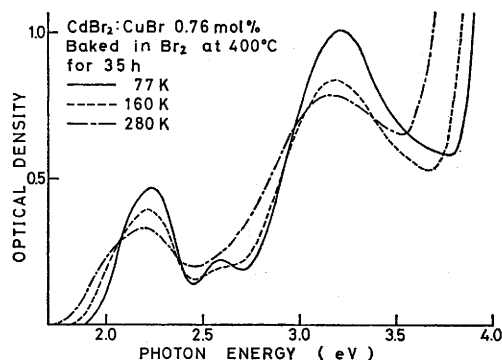


図 5  $\text{CdBr}_2 : \text{CuBr}$  を  $\text{Br}_2$  ガス中で 35 時間、約 400°C で焼いた結晶の吸収スペクトルおよびその温度依存性

$\text{Br}_2$  に  $\text{CuBr}_2$  を添加して作製した結晶を用いて測定した結果、図 3 に示した  $\text{CuBr}$  を添加した場合と同じスペクトルが観測された。これは  $\text{CuBr}_2$  が熱的に不安定であり結晶製作時に  $\text{CuBr}$  に変化してしまったためであると考えられる。そこで  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  の単結晶を  $\text{Br}_2$  ガス中で約 400°C の温度に保って約 4 日間放置したものについて吸収スペクトルの測定を行なった結果、図 5 に示されているように  $\text{Cu}^+$  による 4.13 eV 吸収帯のさらに低エネルギー側 3.20eV, 2.56eV, 2.27eV にピークを持つ 3 本の吸収帯が観測された。これらの吸収帯は後で述べるように  $r$  線,  $X$  線または紫外光照射された  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  結晶に於ても観測され、また、この吸収帯と  $\text{Cu}^{2+}$  による ESR スペクトルとの対応がつけられていることから、 $\text{Cu}^+$  が  $\text{Cu}^{2+}$  に変化したために生ずるものと考えられる。図に示されているように  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯も温度上昇に伴い、低エネルギー側への移動、ピークでの強度の

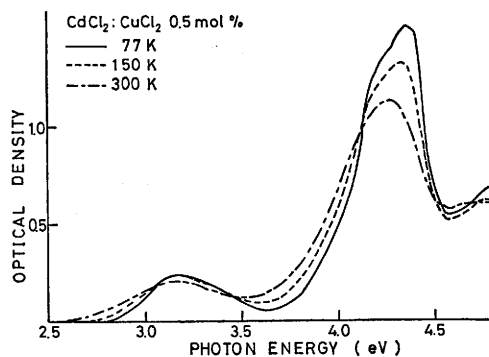


図 6  $\text{CdCl}_2 : \text{CuCl}_2$  の吸収スペクトルの温度依存性

減少、半値巾の増大という振舞いを示す。図 6 には  $\text{CdCl}_2$  に  $\text{CuCl}_2$  を添加した結晶  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^{2+}$  の吸収スペクトルを示す。 $\text{Cu}^+$  による 4.37eV 吸収帯の低エネルギー側 4.17eV および 3.17eV に吸収ピークが、また、3.40eV に吸収の肩が見られる。このスペクトルは Kan'no 等により測定されたものと同じであり、 $\text{CdBr}_2$  の場合と同様に  $r$  線,  $X$  線または紫外線照射された  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  に於ても現われる。また、これらの吸収帯が観測される結晶では  $\text{Cu}^{2+}$  による ESR スペクトルが観測されることから  $\text{Cu}^{2+}$  によるものと考えられている。

図 7, 図 8 に  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  および  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  結晶を  $\text{Cu}^+$  による吸収帯位置の光を含む紫外光で室温で 30 分間照射した後測定したスペクトルを示す。

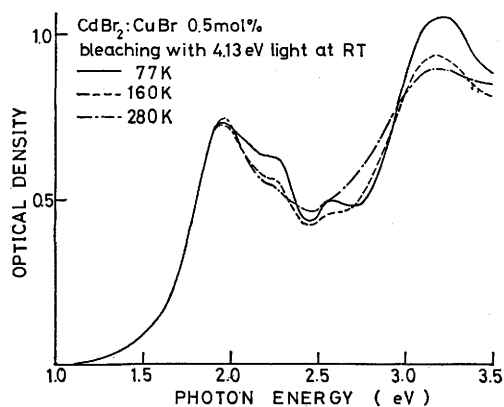


図7  $\text{CdBr}_2 : \text{CuBr}$  に  $4.13\text{eV}$  の光を室温で30分間照射した場合の吸収スペクトル

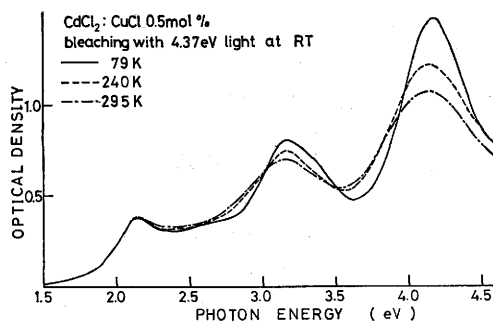


図8  $\text{CdCl}_2 : \text{CuCl}$  に  $4.37\text{eV}$  の光を室温で30分間照射した場合の吸収スペクトル

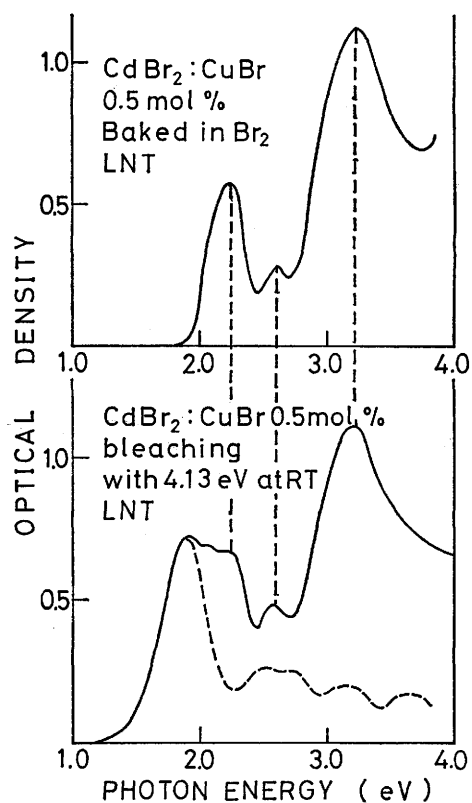


図9 図5, 図7の両スペクトルの比較。 $3.20\text{eV}$  吸収帯の半値巾  $0.64\text{eV}$  を基準にして差し引くと下図の破線の部分が残る

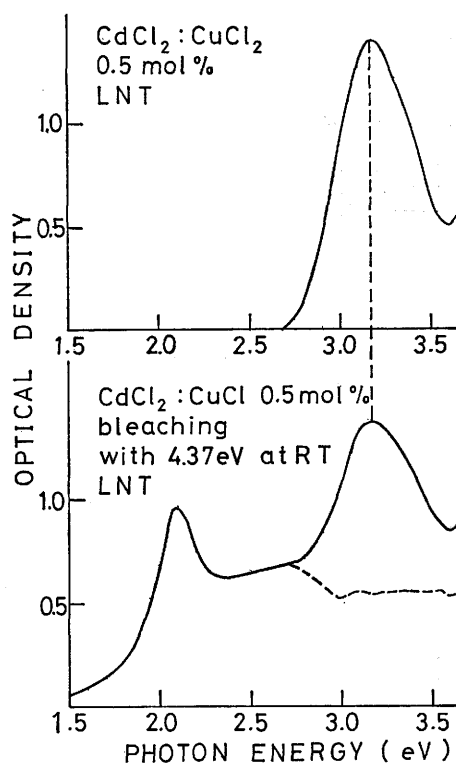


図10 図6, 図8の両スペクトルの比較。 $3.17\text{eV}$  吸収帯の半値巾  $0.42\text{eV}$  を基準にして差し引くと下図の破線の部分が残る

前述のように紫外光照射により  $\text{Cu}^+$  の吸収強度は減少し、それに対して  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収の成長していることがわかる。さらにこの紫外光照射により  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  では  $1.90\text{eV}$  に  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  では  $2.10\text{eV}$  にピークを持つ新たな吸収成分が現われる。これらの吸収（以下、長波長吸収帯と呼ぶ）は図5、図6に示された  $\text{Br}_2$  ガス処理後の  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  または  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^{2+}$  のスペクトルには見られず、また、図からわかるようにこの長波長吸収帯領域のスペクトルは殆んど温度による変化を示さない。従ってこれら長波長吸収の原因として  $\text{Cu}^{2+}$  の存在以外のものを考えるのが妥当である。この点を明らかにするため、図9、図10に  $\text{Cu}^{2+}$  のみによる吸収スペクトルと紫外光照射により現われるスペクトルとの比較を示す。両スペクトルに於て、長波長吸収帯の有無の外に  $\text{Cu}^{2+}$  によるそれぞれの吸収帯間の強度比も違っていることがわかる。このことは紫外光照射によって、長波長吸収帯の高エネルギー側にも、 $\text{Cu}^{2+}$  による吸収と重なって新たな

吸収成分が成長していることを意味する。そこで両スペクトルに於て  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯の形状は一定であるとし、 $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^{2+}$  の  $3.20\text{eV}$  吸収帯の半値巾  $0.64\text{eV}$  および  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^{2+}$  での  $3.17\text{eV}$  吸収帯の半値巾  $0.42\text{eV}$  が照射によるスペクトルに於ても同じであるとして  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収成分を差引くと、図の破線のようにになる。さまざまな温度で測定された同様のスペクトルについて同じ操作をほどこして得られた長波長吸収成分の温度依存性を図11、図12に示す。

以上より紫外光照射によって現われる長波長吸収は、①  $2\text{eV}$  近辺にピークを持つ②高エネルギー側に伸びており、また、③殆んど温度依存性を示さないという特徴を持つ。これらは後で詳しく述べるように、この吸収成分が金属銅コロイドの生成と密接に関係しており、銅イオンの一価から二価への変換に伴って放出される電子の捕獲中心になっている。

紫外光照射による銅イオンの一価から二価への変換および金属銅コロイドの生成は照射時の温度に強く依存する。 $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  についてこの様子を図13に示

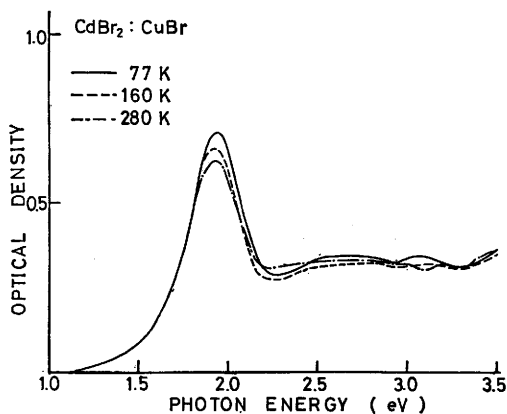


図11  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}$  の長波長吸収帯の温度依存性

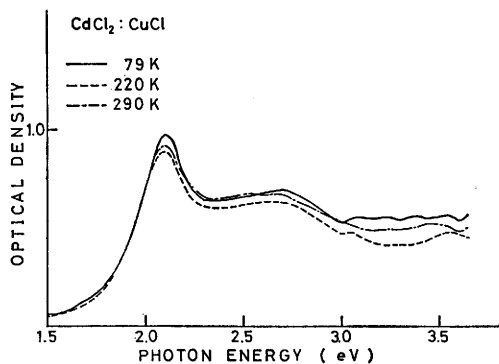


図12  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}$  の長波長吸収帯の温度依存性

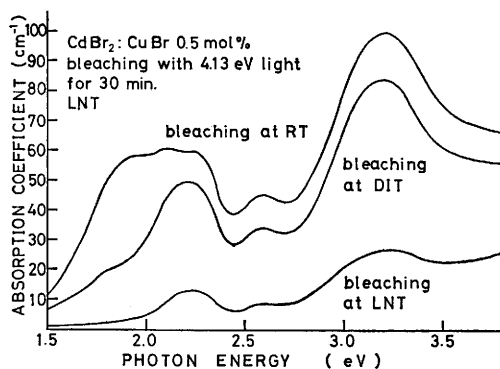


図13  $\text{CdBr}_2 : \text{CuBr}$  に  $4.13\text{eV}$  光を30分間照射した場合の吸収スペクトル。照射は室温、ドライアイス温度、液体窒素温度で行なわれた

す。吸収スペクトルの測定は全て液体窒素温度で行なわれている。図からわかるように照射温度を下げて行くと変換の効率は低くなってゆき、図には示されていないが液体ヘリウム温度での照射によってはこのような変換は全く起らず、 $\text{Cu}^+$  による吸収スペクトルも変化しない。また、室温とドライアイス温度との間で長波長吸収成分の減少が  $\text{Cu}^{2+}$  のそれに比べて著しいことは上記の金属銅コロイドの生成には  $\text{Cu}$  原子の移動に適当な熱エネルギーが必要であることに対応するものと思われる。

ドライアイス温度以下に於ては、銅イオンの一価から二価への変換に伴って放出される電子の行き先が問題になるが、図14に液体窒素温度で照射した試料の

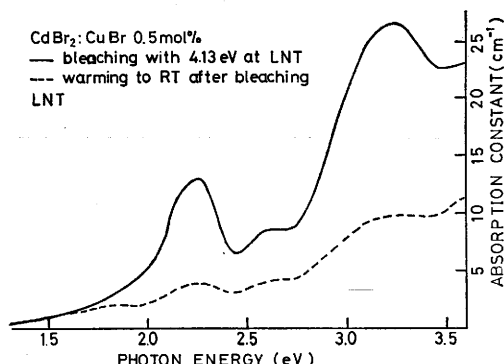


図14 実線は  $\text{CdBr}_2 : \text{CuBr}$  の液体窒素温度照射の場合の吸収スペクトル、破線は照射後一度試料温度を室温まで上げた場合の吸収スペクトルである。測定はいずれも液体窒素温度で行なわれた

温度を上昇させた時のスペクトルの変化を示す。実線は図13に示したものであり、破線は一度室温まで試料温度を上げた後液体窒素温度で測定したものである。この図からもわかるように  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収成分は試料温度の上昇により減少し、図には示されていないが  $\text{Cu}^+$  による 4.13eV 吸収帯の強度が増加する。このことは熱的に不安定な浅い電子捕獲中心が存在して、温度上昇によりそこから放出される電子が  $\text{Cu}^{2+}$  に捕獲されることにより二価から一価への逆変換が起されていることを示している。

$\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  の場合も同様の温度依存性が認められるが、低温照射後の昇温による逆変換は臭化物の場合に比べてかなり高温（～500K）になってから起り、電子捕獲中心が熱的により安定なものであると思われる。

### 3.2) 発光スペクトル

前項で述べたような原子価変換または金属銅コロイド生成の効率は低温になるほど著しく減少し、これらの過程が  $\text{Cu}^+$  に関係する励起状態の熱活性化によるものであることを示唆している。こうした熱活性化が起らない低温では  $\text{Cu}^+$  は何らかの過程を経て励起状態から基底状態に戻るものと考えられるが、この点を解明する目的で低温での発光スペクトルの測定を行

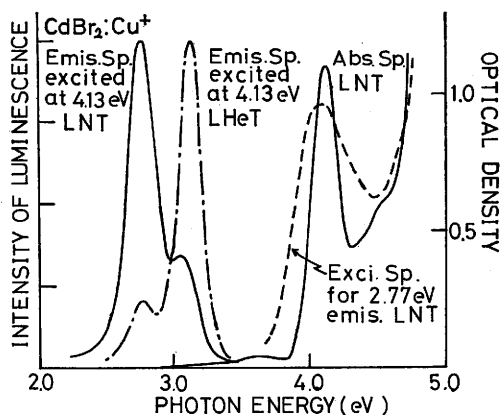


図15  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  の  $\text{Cu}^+$  励起による発光スペクトルおよび 2.77eV 発光に対する励起スペクトルを示す。参考のため  $\text{Cu}^+$  による吸収スペクトルも示した

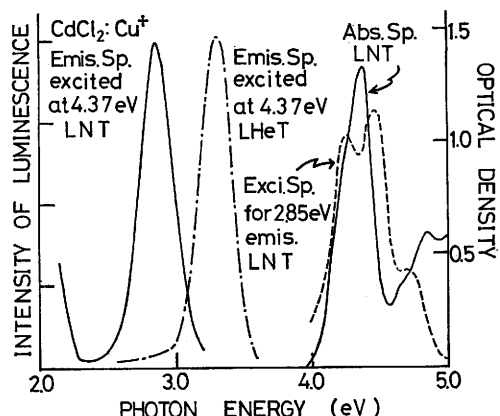


図16  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  の  $\text{Cu}^+$  励起による発光スペクトルおよび 2.27eV 発光に対する励起スペクトルを示す。参考のため  $\text{Cu}^+$  による吸収スペクトルも示した

なった。その結果を図15、図16に示す。図15に示すように、 $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  では  $\text{Cu}^+$  による 4.13eV 吸収帯の紫外光で励起することにより液体ヘリウム温度では 3.13eV にピークを持ち半値巾 0.22eV の発光帯が、また、液体窒素温度では 2.77eV にピークを持ち半値巾 0.23eV の発光帯が観測される。これらの発光帯の強度は 14K 近辺で互いに入れかわり、液体窒素温度よりも高温では発光そのものが観測されなくなる。図には参考のため、液体窒素温度での吸収スペクトルと 2.77eV 発光に対する励起スペクトルが示されているが、これより 2.77eV 発光が  $\text{Cu}^+$  による吸収帯領域で強く励起されていることがわかる。なお、この発

光は更に高エネルギー側の母体基礎吸収端領域でも励起されており,  $\text{Cu}^+$  に関係する別の吸収帯がこの領域にも存在していることを示唆している。励起スペクトルの振舞いは  $3.13\text{eV}$  発光についてもほぼ同じである。 $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  の場合も発光スペクトルおよび励起スペクトルの振舞いは  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  のときと同様である。液体ヘリウム温度では  $3.30\text{eV}$  にピークを持ち半値巾  $0.29\text{eV}$  の, また, 液体窒素温度では  $2.85\text{eV}$  にピークを持ち半値巾  $0.29\text{eV}$  の発光帯がそれぞれ観測され, それらの強度は温度とともに入れかわる。

以上のことから,  $\text{Cu}^+$  の励起状態は液体窒素温度以下では  $\text{Cu}^+$  に固有の発光を伴って基底状態にもどり, そのため一価から二価への変換は起らなくなることがわかる。

### 3.3) 屈折率

薄膜結晶の透過率測定を行なうと, 透明領域では直接の透過光と結晶内表面で反射された後の透過光との間の干渉により, 測定波長に応じて測定される透過率が変動する。結晶内での多重反射による項は反射率が小さいため無視されたとすると, 透過率極大を示す波長  $\lambda_m$  は結晶の厚さを  $d$ , その波長での屈折率を  $n(\lambda_m)$  として

$$2n(\lambda_m)d = m \cdot \lambda_m \quad (m: \text{整数}) \cdots \cdots (1)$$

の関係をみだす。従って隣り合う極大点での波長を  $\lambda_m, \lambda_{m+1} (\lambda_m > \lambda_{m+1})$  とすると, この間での屈折率が波長に依らないとして屈折率  $n(\lambda_m)$  は

$$n(\lambda_m) = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m+1}}{2d(\lambda_m - \lambda_{m+1})} \cdots \cdots (2)$$

で与えられる。従って, 結晶の厚さ  $d$  および透過率の測定より  $\lambda_m$  を求めれば屈折率  $n(\lambda_m)$  が得られる。このようにして求められた  $\text{CdBr}_2$  および  $\text{CdCl}_2$  の

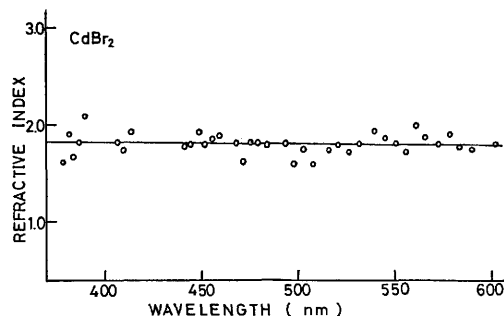


図17  $\text{CdBr}_2$  の屈折率。白丸は測定点を示し, 実線は最小二乗法を用いて得られた回帰曲線を示す

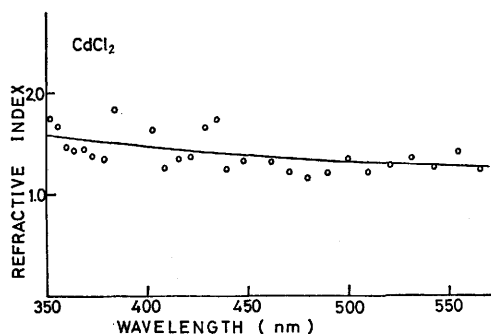


図18  $\text{CdCl}_2$  の屈折率。白丸は測定点を示し, 実線は最小二乗法を用いて得られた回帰曲線を示す

各波長位置での屈折率をそれぞれ図17, 図18に示す。測定点はかなりばらついているが, これは主として  $\lambda_m$  の正確な決定が, 使用した分光器の精度では困難であったためである。図中の実線は, 問題にしている波長領域が結晶の透明領域であるため, 電子分極による分散式を

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \cdots \cdots (3)$$

で近似できるとして, 最小二乗法を用いて係数  $A, B$  を求めて描いたものである。このようにして求められた  $\text{CdBr}_2$  および  $\text{CdCl}_2$  の屈折率の値を用いて, 次章で銅コロイドによる吸収(減光)係数を求める。

## 4. 考 察

### 4.1) 遷移の同定

前章で示されたように  $\text{Cu}^+$  および  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯は, その強度が殆んど温度依存性を示さないことから許容電子遷移に対応するものであると考えられる。しかし  $\text{Cu}^+$  または  $\text{Cu}^{2+}$  のイオン内遷移である  $(3d)^{10} \rightarrow (3d)^9(4p)$  または  $(3d)^9 \rightarrow (3d)^8(4p)$  をこれらの遷移に対応させることは, 遷移エネルギーの違いが大きすぎる。そこでこれらのイオンをとりまく6個の  $\text{Br}^-$  または  $\text{Cl}^-$  イオンからなる  $[\text{Cu}^+ \text{X}_6]^{5-}$  または  $[\text{Cu}^{2+} \text{X}_6]^{4-}$  ( $\text{X}$ : ハロゲン) 分子基の分子軌道間の電子(または正孔)遷移であると考えるのが適当である。このことは同種の  $(nd)^9$  型イオンである  $\text{Ag}^{2+}$  について, ESR スペクトルの解析から  $\text{Ag}^{2+}$  イオンとハロゲンイオンが共有結合で結びついていることが報告されていることから推定される。図19にこのような分子基のエネルギー準位図を示す<sup>5)</sup>。銅の  $3d$  軌道は配位子であるハロゲン( $\text{X}$ )の  $p$  軌道と分子軌



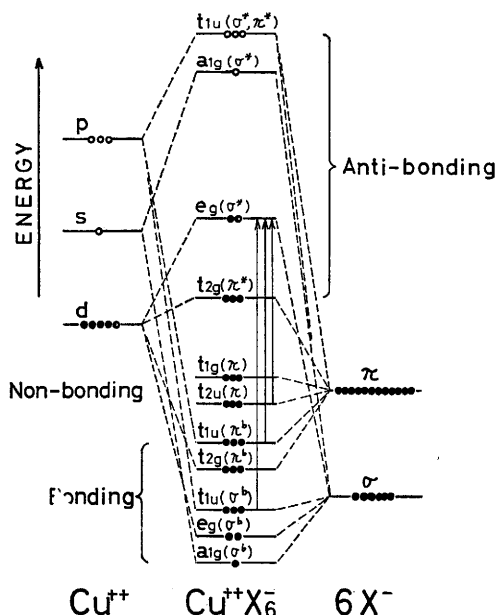


図19  $\text{Cu}^{2+}\text{X}_6^-$  のエネルギー準位図。Xはここでは Br または Cl であり、結晶場は  $O_h$  に近似されている

道をつくり  $O_h$  対称場では  $e_g(\sigma^*)$ ,  $t_{2g}(\pi^*)$ ,  $t_{2g}(\pi^b)$ ,  $e_g(\sigma^b)$  軌道に分裂する。また、同様に銅の 4s 軌道は  $a_{1g}(\sigma^*)$  と  $a_{1g}(\sigma^b)$  に、4p 軌道は  $t_{1u}(\sigma^*, \pi^*)$ ,  $t_{1u}(\pi^b)$  および  $t_{1u}(\sigma^b)$  にそれぞれ分裂する。その他に図に示しているように、配位子の p 軌道からなる非結合性軌道  $t_{1g}(\pi)$ ,  $t_{2u}(\pi)$  が存在する。

$\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^{2+}$  では  $e_g(\sigma^*)$  状態に一個の空位が存在し、 $t_{1u}(\sigma^b) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ ,  $t_{1u}(\pi^b) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ ,  $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$  の3つの電子遷移が可能であり、これらがそれぞれ  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^{2+}$  での 3.20eV, 2.56eV, 2.27eV 吸収帯に、また、 $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^{2+}$  での 4.17eV, 3.40eV, 3.17eV 吸収帯に対応するものと考えられる。Cu<sup>+</sup> の場合は  $e_g(\sigma^*)$  まで電子がつまっており  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  での 4.13eV 吸収帯および  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  での 4.37eV 吸収帯にどのような遷移が対応するかは明らかではない。 $e_g(\sigma^*) \rightarrow t_{1u}(\sigma^*, \pi^*)$  の遷移が考えられるが、この遷移エネルギーが上記の吸収帯エネルギーに対応するかどうかは疑問である。

以上で行なった同定の試みは仮のものであり、ここでの実験結果から一意的に結論されるようなものではない。確実な同定を行うためには二色性の実験等によりさらに詳細なスペクトルの性質を明らかにする必要がある。また、Cu<sup>+</sup> または Cu<sup>2+</sup> の位置での対称性として  $O_h$  ではなく、序論で述べた如く  $D_{3d}$  または  $C_{2h}$

のものを考える必要がある。実際図3～6に見られる吸収帯は決して単純なものではなく、複雑な構造をもっている。こうしたエネルギー準位の同定に関連した努力は Kan'no 等によってなされており、ここでは詳細に立ち入ることはしない。

#### 4.2) 金属銅コロイドの生成

室温で紫外光照射された  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  または  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  結晶に於けるスペクトルには Cu<sup>2+</sup> による吸収スペクトルの他に、それらの長波長側にピークをもつ別の吸収成分が現われる(図7, 図8)。この吸収成分の特徴は殆んど温度依存性を示さないこと、 $\text{CdCl}_2$  と  $\text{CdBr}_2$  の各場合に於てその位置が殆んど変わらないこと、低温での照射では Cu<sup>2+</sup> の吸収帯に比べてはるかに小さくなるということである(図13)。さらに室温照射後のスペクトルから Cu<sup>2+</sup> によるものを差引くことによりこの成分は高エネルギー側に長い吸収の尾を持つ(図11, 図12)。こうした吸収の特徴はアルカリハライドに於ける銅コロイドの吸収、散乱による減光スペクトルに見られることが知られており<sup>10)</sup>、ここで問題にしているカドミウムハライドに於ても銅コロイド生成の可能性が強い。このことを明確にするために、Mie 理論<sup>11)</sup> を用いてカドミウムハライド中の微小球金属銅コロイドによる減光スペクトルを計算し、それと実験結果との比較検討を試みる。

球形金属コロイドによる光の減光断面積は、光の波長に比べ観測点までの距離が十分に大きい時は

$$Q = \frac{\lambda'^2}{2\pi} R \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} l(l+1) [{}^e B_l + {}^m B_l] \dots\dots\dots(4)$$

で与えられる<sup>12)</sup>。ここに  $\lambda'$  は金属コロイドが存在する媒質中での光の波長、 $l$  は第  $l$  部分波を示す添数、 ${}^e B_l$  および  ${}^m B_l$  は散乱波に対する電気的および磁氣的デバイポテンシャルの第  $l$  部分波振幅係数である。 $R$  は実数部分をとることを意味する。コロイド球の半径  $a$  が波長  $\lambda'$  に比べて十分に小さい時 ( $a \ll \lambda'$ ) には、第一電気的部分波  ${}^e B_1$  のみを考えればよく、それは

$${}^e B_1 = i \left( \frac{2\pi a}{\lambda'} \right)^3 \frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2}$$

で与えられる。ここに  $\hat{n}$  は媒質に相対的なコロイド金属の複素屈折率である。媒質およびコロイド金属の複素屈折率をそれぞれ、 $\hat{n}_0 = n_0 - ik_0$ ,  $\hat{n} = n - ik$  と表わすと、問題となる波長領域で媒質(ここでは  $\text{CdBr}_2$  および  $\text{CdCl}_2$ ) は透明であるから  $k_0 = 0$  であることを考慮して、減光断面積は、

$$Q \propto \frac{nk}{\lambda} \frac{n_0^3}{(n^2 - k^2 + 2n_0^2)^2 + 4n^2 k^2} \dots\dots\dots(6)$$

となる。ここで  $\lambda$  は真空中での光の波長 ( $\lambda = n_0 \lambda'$ ) である。従って光学的減光係数  $K$  は、 $A$  を波長  $\lambda$  に依存しない定数として

$$K = A \cdot \frac{nk}{\lambda} \frac{n_0^3}{(n^2 - k^2 + 2n_0^2)^2 + 4n^2k^2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

と表わされる。

この式を用いて  $\text{CdBr}_2$  および  $\text{CdCl}_2$  中の金属銅コロイドによる減光スペクトルを計算した結果を図20, 図21に示す。また、計算に用いられた  $n_0$ ,  $n$  および  $k$  の値を表Ⅰに示す。表Ⅰの値から求められた  $K$  に適当な定数をかけたものが図20, 図21の白丸であり、実線はこれらを結んだものである。 $\text{CdBr}_2$  および  $\text{CdCl}_2$  の値は前章で述べたように、干渉法を用いて薄膜結晶

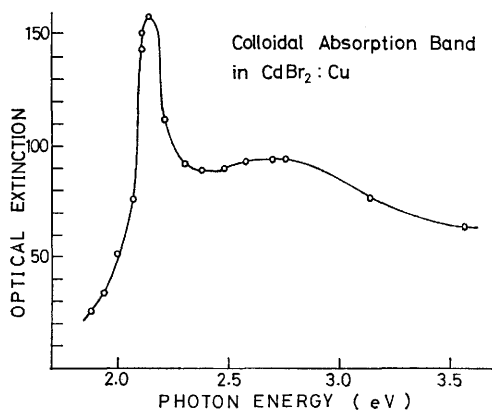


図20  $\text{CdBr}_2$  中の金属銅コロイドによる減光スペクトル。白丸は計算値、実線はそれをつないだものである

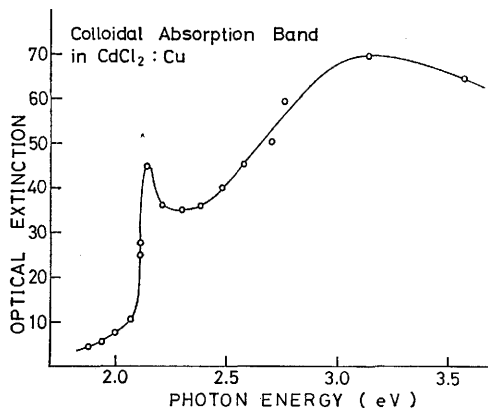


図21  $\text{CdCl}_2$  中の金属銅コロイドによる減光スペクトル

表Ⅰ 金属銅コロイドによる減光スペクトルの計算に使われた光学定数

Cu			$\text{CdBr}_2$	$\text{CdCl}_2$
$\lambda$ (Å)	$n$	$k$	$n_0$	$n_0$
2310	1.39	1.46	1.951	2.279
2570	1.40	1.41	1.912	2.044
2750	1.37	1.38	1.891	1.919
2980	1.26	1.32	1.869	1.791
3470	1.19	1.46	1.837	1.598
3950	1.17	1.76	1.816	1.474
4500	1.13	2.15	1.800	1.378
4600	1.19	2.30	1.798	1.364
4800	1.17	2.34	1.793	1.339
5000	1.17	2.38	1.790	1.317
5200	1.15	2.43	1.786	1.297
5400	1.07	2.41	1.783	1.279
5600	0.855	2.42	1.781	1.264
5800	0.600	2.50*	1.778	1.250
5890	0.62	2.54	1.777	1.244
5890	0.64	2.61	1.777	1.244
6000	0.565	3.11	1.776	1.237
6200	0.580	3.32	1.774	1.225
6400	0.615	3.58	1.773	1.215
6600	0.655	3.78	1.771	1.205

から測定されたものであり、金属銅の  $n$ ,  $k$  の値は *International Critical Table* (vol. 5) によった。表中 \*印をつけた値はその前後の値から内挿したものである。

図20, 図21のスペクトルを実験から得られた図11, 図12と比較すると、2eV 近辺にピークを持ち高エネルギー側に長い台を持つというスペクトルの特徴は、定性的にはよく一致している。2eV ピークの位置および巾の相違および特に  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}$  での高エネルギー側の構造の違いは、コロイドの形状および大きさが必ずしも微小球とみなせないことによるものと考えられる。また、金属銅およびカドミウムハライドの光学定数としてあまり精密でないものが用いられているのも影響しているものと思われる。

以上より、長波長吸収成分が金属銅コロイドの散乱および吸収によるものであると結論されるが、その根拠をここで列挙すると、①スペクトルの形状、位置が Mie 理論から計算により得られるものと定性的によく一致している。②温度依存性が小さい。③低温での生成効率は悪く、銅原子の熱的な移動が必要であると推定されること。④母体の種類に余り影響されないこ

とである。

#### 4.3) 銅中心の光変換

$\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  および  $\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  に於て、 $\text{Cu}^+$  による吸収帯の紫外光で照射した後の銅中心の振舞いは照射温度に強く依存する。この銅中心の振舞いに関する実験結果をまとめると、①液体窒素温度以下では一価から二価への変換、コロイドの生成は殆んど観測されず、 $\text{Cu}^+$  に特有の発光が観測される。②液体窒素温度以上では照射による二価への変換が観測されるようになり、ドライアイス温度以上になると、二価への変換効率が大きくなるとともに銅コロイドによる長波長吸収成分が急激に成長する。また、液体窒素温度以上では  $\text{Cu}^+$  による発光は急激に消光する。③比較的低温（液体窒素温度近辺）で照射した結晶の温度を一度上昇させると、照射により生じた  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯強度が減少する。

これらの実験結果を定性的に説明するために図22、図23に示したようなエネルギー単位図を用いる。図で

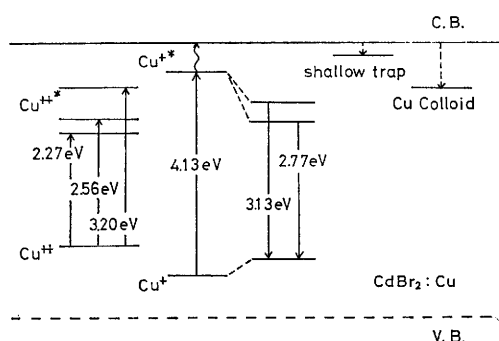


図22  $\text{CdBr}_2$  中の銅イオン不純物中心のエネルギー単位図

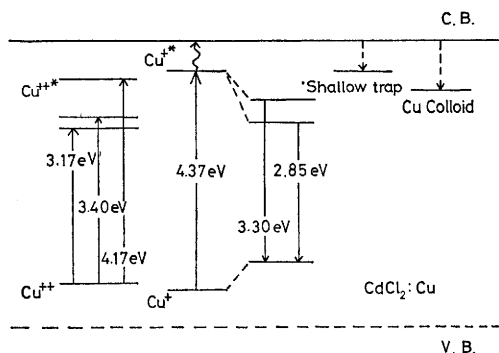


図23  $\text{CdCl}_2$  中の銅イオン不純物中心のエネルギー単位図

C.B. および V.B. はそれぞれ  $\text{CdBr}_2$  または  $\text{CdCl}_2$  の伝導帯および価電子帯であり、\* 印は不純物イオンの励起状態を意味する。各エネルギー準位の位置は任意にとられており、実際の位置がこの図のようになるというわけではない。

まず  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  について、4.13eV にピークを持つ  $\text{Cu}^+$  による吸収帯での光照射により  $\text{Cu}^+$  が励起される。低温ではこの励起状態はそのまま緩和して、3.13eV または 2.77eV の発光を伴って基底状態にもどる。従ってこの時は原子価変換等の光変換は起らない。

照射温度を上げてゆくと、 $\text{Cu}^+$  の励起状態の電子は熱的に  $\text{CdBr}_2$  の伝導帯に遷移し、その結果  $\text{Cu}^+$  から  $\text{Cu}^{2+}$  への変換が起り始める。また、ドライアイス温度以下では伝導帯電子は比較的浅い原因不明の電子捕獲中心に捕獲される。従ってこの時は  $\text{Cu}^{2+}$  の吸収帯強度は照射温度の上昇に伴って増加し、 $\text{Cu}^+$  のそれは減少する。また、照射後の試料温度を一度室温まで上げると  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収が減少するのは、上記の浅い電子捕獲中心から電子が放出され、それが  $\text{Cu}^{2+}$  と再結合して、 $\text{Cu}^{2+}$  から  $\text{Cu}^+$  への逆変換を引き起すためであると考えられる。照射による浅い電子捕獲中心の生成は熱発光の測定からも確かめられており、上記の逆変換と熱発光スペクトルとの対応関係も定性的にはつけられている。

さらに照射温度を上げてゆくと  $\text{Cu}^+$  から  $\text{Cu}^{2+}$  への変換効率が大きくなり、また、ドライアイス温度以上では、伝導帯電子を捕獲した  $\text{Cu}^+$  イオンが  $\text{Cu}^0$  として結晶内を移動して互いに寄り集って金属銅コロイドを形成するようになる。この温度領域では、浅い電子捕獲中心の存在は結果としてのスペクトルには殆んど影響を与えない。

$\text{CdCl}_2 : \text{Cu}^+$  に関してもその振舞いはほぼ同じであるが、低温照射後の試料温度の上昇に伴う  $\text{Cu}^{2+}$  から  $\text{Cu}^+$  への逆変換は  $\sim 500\text{K}$  近辺で始めて起るようになり、 $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  の場合より電子捕獲中心が熱的に安定である。

以上のように銅中心の光変換過程は図22、図23により定性的には完全に説明される。しかし、この過程のより明確で定量的な描像を得るためには、発光効率と変換効率の温度依存性の間のより定量的な関係、熱発光スペクトルの解析等による浅い電子捕獲中心の同定、偏光照射等を通しての  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  の各エネルギー準位の同定およびそれらと変換過程の関係、屈折率等の光学定数の精密測定等多くの問題が今後の課題と

して残されている。

## 5. 結 論

1)  $\text{CdBr}_2$  または  $\text{CdCl}_2$  に少量の  $\text{Cu}^+$  を添加すると,  $\text{Cu}^+$  に特有の吸収帯が  $\text{CdBr}_2$  では 4.13eV に, また,  $\text{CdCl}_2$  では 4.37eV に現われる。 $\text{Cu}^{2+}$  の添加または  $\text{Cu}^+$  を添加した後ハロゲンガス中で熱処理した結晶では,  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯が  $\text{CdBr}_2$  で 3.20 eV, 2.56eV および 2.27eV に, また,  $\text{CdCl}_2$  では 4.17eV, 3.40eV および 3.17eV に現われる。これらの吸収帯の温度依存性は許容電子遷移に対応するものであることを示している。また,  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯が臭化物と塩化物で約 1eV ずれていることより, これらの吸収に関係する電子状態がハロゲンイオンの種類に強く依存するものであると考えられる。

2)  $\text{Cu}^+$  による吸収帯の光で結晶を照射すると, 液体窒素温度以下の低温では  $\text{Cu}^+$  に, 特有の発光が  $\text{CdBr}_2$  で 3.13eV または 2.77eV に, また,  $\text{CdCl}_2$  では 3.30eV または 2.85eV に現われる。この発光が熱的に消光する液体窒素温度以上では  $\text{Cu}^+$  から  $\text{Cu}^{2+}$  への原子価変換が起り, その効率は温度の上昇と共に高くなる。比較的低温では, この原子価変換に伴って生ずる伝導電子は比較的浅い捕獲中心につかまっている。さらに温度が上昇するに伴って金属銅コロイドが生成されるようになり, それが電子捕獲中心の役割を果たす。

3) 室温近辺で  $\text{Cu}^+$  による吸収帯の光を照射すると,  $\text{Cu}^{2+}$  による吸収帯の他にその低エネルギー側にピークを持つ新たな吸収成分が現われる。この吸収成分は, 測定温度による変化が小さいこと, 母体結晶の種類に余り依らないこと, 比較的高温になって始めて生成されることより金属銅コロイドによるものであると考えられる。このことは, Mie 理論と金属銅および  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  の屈折率を用いて計算した銅コロイドによる減光スペクトルと, 実験から得られたスペクトルがよく対応していることから推定される。

## 6. 謝 辞

多量の液体ヘリウムおよび液体窒素の使用の便宜を

与えていただきました, 八木寿郎教授ならびに超低温物性実験施設の方々に深く感謝致します。また, 実験装置の製作, 調整, 結晶の作製等技術的な面で山田隆昇技官の御助力に負うところは多く, 測定およびデータ処理には卒研生の若林淳一君, 院生の有馬秀明君の全面的な御協力を頂きました。ここに厚く感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) C. J. Delbecq, W. Hayes, M. C. M. O'Brien and P. H. Yuster : Proc. Roy. Soc. **A217** (1963) 243.
- 2) E. Krätzig, T. Timusk and W. Martienssen : Phys. Status Solidi **10** (1965) 709.
- 3) H. Matsumoto : J. Phys. Soc. Japan **20** (1965) 1579.
- 4) T. Miyanaga, K. Kan'no, N. Naoe and H. Matsumoto : J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1669.
- 5) K. Kan'no, T. Miyanaga, S. Naoe and H. Matsumoto : Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **47** (1969) 14.
- 6) K. Kan'no, S. Mukai and Y. Nakai : J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 1492.
- 7) K. Kan'no, S. Naoe, S. Mukai and Y. Nakai : Solid State Commun. **13** (1973) 1325.
- 8) K. Kan'no and Y. Nakai : J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 1420.
- 9) W. G. Wyckoff : *Crystal Structures*, Vol. 1 (Wiley-Interscience, New York, 1964).
- 10) N. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan **26** (1968) 872.
- 11) G. Mie : Ann. Phys. **25** (1908) 377.
- 12) M. Born and E. Wolf : *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford) Ch. XIII.